

MAR 2005

10/526661  
PCT/JP2004/009581

19.8.2004

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年 7月 7日  
Date of Application:

出願番号 特願2003-271284  
Application Number:  
[ST. 10/C]: [JP2003-271284]

出願人 帝人ファイバー株式会社  
Applicant(s):

REC'D 10 SEP 2004

WIPO

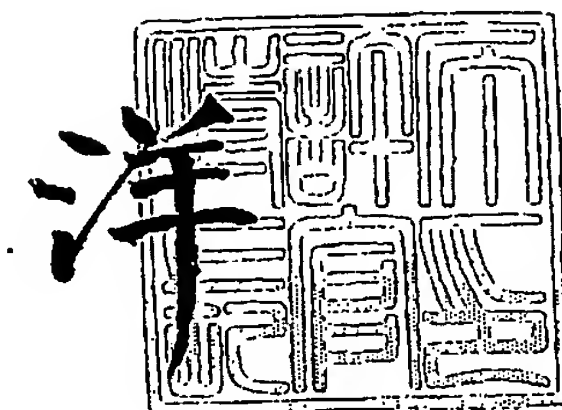
PCT

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 6月30日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小川



出証番号 出証特2004-3056365

【書類名】 特許願  
【整理番号】 P36980  
【提出日】 平成15年 7月 7日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 C08L 67/02  
D01F 6/92  
【発明者】  
【住所又は居所】 愛媛県松山市北吉田町 7 7 番地 帝人ファイバー株式会社 松山  
事業所内  
【氏名】 塚本 亮二  
【特許出願人】  
【識別番号】 302011711  
【氏名又は名称】 帝人ファイバー株式会社  
【代理人】  
【識別番号】 100099678  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 三原 秀子  
【手数料の表示】  
【予納台帳番号】 206048  
【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
【物件名】 特許請求の範囲 1  
【物件名】 明細書 1  
【物件名】 要約書 1  
【包括委任状番号】 0203437

## 【書類名】 特許請求の範囲

## 【請求項1】

比重 5.0 以上の金属元素の含有量が 0 ~ 10 重量 ppm 以下である芳香族ポリエステルを主たる構成成分とし、140℃、2 時間熱処理後の L\* a\* b\* 表色系におけるカラー a\* 値が -9 ~ 0、カラー b\* 値が -2 ~ 10 の範囲にあり、整色剤を 0.1 ~ 10 重量 ppm 含有するポリエステル組成物であって、該整色剤溶液の 380 ~ 780 nm 領域の吸収スペクトルでの最大吸収波長が 540 ~ 600 nm の範囲にあり、且つ濃度 20 mg/L、光路長 1 cm でのクロロホルム溶液において、最大吸収波長での吸光度に対する各波長での吸光度の割合が下記式 (1) ~ (4) のすべてを満たすポリエステル組成物。

## 【数1】

$$0.00 \leq A_{400} / A_{\max} \leq 0.20 \quad (1)$$

$$0.10 \leq A_{500} / A_{\max} \leq 0.70 \quad (2)$$

$$0.55 \leq A_{600} / A_{\max} \leq 1.00 \quad (3)$$

$$0.00 \leq A_{700} / A_{\max} \leq 0.05 \quad (4)$$

[上記数式中、A<sub>400</sub>、A<sub>500</sub>、A<sub>600</sub>、A<sub>700</sub>、はそれぞれ 400 nm、500 nm、600 nm、700 nm での可視光吸収スペクトルにおける吸光度、A<sub>max</sub> は最大吸収波長での可視光吸収スペクトルにおける吸光度を表す。]

## 【請求項2】

窒素雰囲気下中、昇温速度 10℃/分の条件で熱天秤にて測定した整色剤の重量減少開始温度が 250℃以上である請求項1記載のポリエステル組成物。

## 【請求項3】

芳香族ポリエステルが、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリトリメチレンテレフタレート、ポリトリメチレンナフタレート、ポリテトラメチレンテレフタレート、ポリテトラメチレンナフタレートよりなる群から少なくとも1種選ばれる請求項1または2記載のポリエステル組成物。

## 【請求項4】

ポリエステル組成物中に含有されるポリエステルに可溶性のチタン金属元素が、ポリエステルを構成する全ジカルボン酸成分に対し、2 ~ 15 ミリモル%の範囲にあり、且つチタン金属元素とリン元素のモル比率が下記数式 (5) を満たすことを特徴とする請求項1 ~ 3 のいずれか1項に記載のポリエステル組成物。

## 【数2】

$$1 \leq P / Ti \leq 15 \quad (5)$$

[上記数式中、P はポリエステル組成物中に含有されるリン元素の濃度 (ミリモル%) を、Ti はポリエステル組成物中に含有されるポリエステルに可溶なチタン金属元素の濃度 (ミリモル%) を表す。]

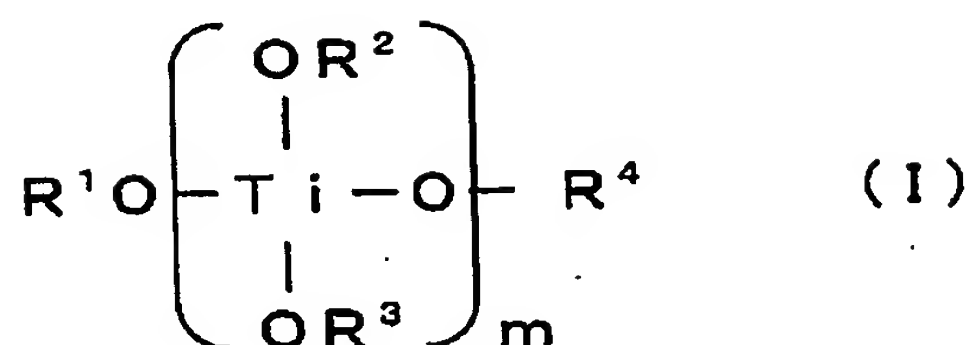
## 【請求項5】

ポリエステルを製造する際の重合触媒として、チタン化合物および/またはアルミニウム化合物を用いてなる請求項1 ~ 4 いずれか1項に記載のポリエステル組成物。

## 【請求項6】

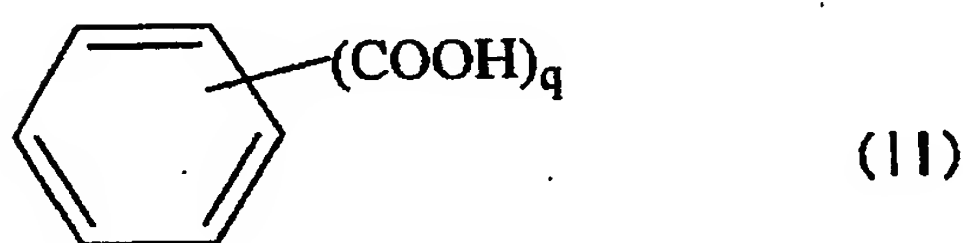
チタン化合物が、下記一般式 (I) で表わされる化合物、または下記一般式 (I) で表わされる化合物と下記一般式 (II) で表わされる芳香族多価カルボン酸若しくは酸無水物とを反応させた生成物である請求項5記載のポリエステル組成物。

## 【化1】



[上記式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 及び $R^4$ はそれぞれ同一若しくは異なって、アルキル基又はフェニル基を示し、 $m$ は1～4の整数を示し、かつ $m$ が2、3又は4の場合、2個、3個又は4個の $R^2$ 及び $R^3$ は、それぞれ同一であっても異なってもどちらでもよい。]

## 【化2】

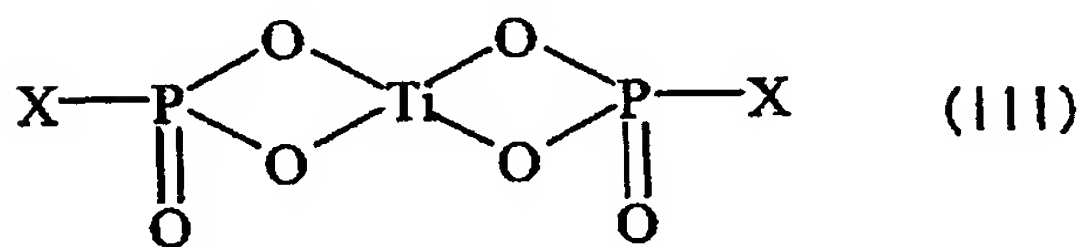


[上記式中、 $q$ は2～4の整数を表わす。]

## 【請求項7】

チタン化合物が、下記一般式 (III) で表わされる化合物である請求項5に記載のポリエステル組成物。

## 【化3】



[上記式中、 $X$ は炭素数1～20のアルキル基、アルコキシ基、または炭素数6～20のアリール基、アリールオキシ基である。]

## 【請求項8】

ポリエステルの製造工程において、重合反応が終了するまでの任意の段階で整色剤を添加する請求項1～7のいずれか1項に記載のポリエステル組成物の製造方法。

## 【請求項9】

整色剤として青色系整色剤と紫色系整色剤を重量比90：10～40：60範囲で併用する請求項8記載のポリエステル組成物の製造方法。

## 【請求項10】

整色剤として青色系整色剤と、赤色系または橙色系整色剤を重量比98：2～80：20範囲で併用する請求項8記載のポリエステル組成物の製造方法。

## 【請求項11】

請求項1～7のいずれか1項に記載のポリエステル組成物を溶融成形することによって得られるポリエステル成形品。

## 【請求項12】

請求項1～7のいずれか1項に記載のポリエステル組成物を溶融紡糸することによって得られるポリエステル繊維。

## 【請求項13】

請求項1～7のいずれか1項に記載のポリエステル組成物を溶融製膜することによって

得られるポリエステルフィルム。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ポリエステル組成物、その製造方法およびそれよりなる成形品

【技術分野】

【0001】

本発明はポリエステル組成物、その製造方法およびそれよりなる成形品に関する。さらに詳しくは、比重5.0以上の金属元素、特にアンチモン、ゲルマニウムの含有量が極めて少なく、色相に優れ、繊維・フィルム・樹脂成形品の製造時の成形性に優れているという性能を有し、鮮明性の改善されたポリエステル組成物及びそれよりなる成形品に関する。

【背景技術】

【0002】

ポリエステル、特にポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリトリメチレンテレフタレート及びポリテトラメチレンテレフタレートは、その機械的、物理的、化学的性能が優れているため、繊維、フィルム、その他の成形物に広く利用されている。

【0003】

その中で例えばポリエチレンテレフタレートは、次のような2段階の工程で製造されている。通常まずテレフタル酸とエチレングリコールとを直接エステル化反応させるか、テレフタル酸ジメチルのようなテレフタル酸の低級アルキルエステルとエチレングリコールとをエステル交換反応させるか、又はテレフタル酸とエチレンオキサイドとを反応させて、テレフタル酸のエチレングリコールエステル及び／又はその低重合体を生成させる。次いでこの反応生成物を重合触媒の存在下で減圧加熱して所定の重合度になるまで重縮合反応させることによって、ポリエチレンテレフタレートが製造されている。

【0004】

これらのポリエステルにおいては、重縮合反応段階で使用する触媒の種類によって、反応速度および得られるポリエステルの品質が大きく左右されることはよく知られている。この点について従来から検討の結果、ポリエチレンテレフタレートの重縮合触媒としては、優れた重縮合触媒性能を有し、かつ色相の良好なポリエステルが得られるなどの理由からアンチモン化合物が最も広く使用されている。

【0005】

しかしながら、アンチモン化合物を重縮合触媒として使用したポリエステルの例えば長時間にわたって連続的に熔融紡糸し繊維化しようとした場合、口金孔周辺に異物（以下、単に口金異物と称することがある。）が付着堆積し、熔融ポリマー流れの曲がり現象（ベンディング）が発生することがある。するとこれが原因となって紡糸、延伸工程において毛羽及び／又は断糸などを発生するという成形性の問題がある。

【0006】

またペットボトル用などのポリエステル触媒としては、一般的にゲルマニウム化合物が使用されているが、ゲルマニウムは稀少金属であり、高価な為、得られる製品の価格が高くなってしまふことが問題となっている。

【0007】

該アンチモン化合物やゲルマニウム化合物以外の重縮合触媒として、チタンテトラブトキシドのようなチタン化合物を用いることも提案されている。このようなチタン化合物を使用した場合、上記のような口金異物の堆積に起因する成形性の問題は解決できる。しかし、得られたポリエステル自身が黄色く着色されており、また熔融熱安定性も不良であるという新たな問題が発生する。この着色問題を解決するために、コバルト化合物をポリエステルの添加して黄味を抑えることが一般的に行われている。確かにコバルト化合物を添加することによってポリエステルの色相（b値）は改善することができるが、コバルト化合物を添加することによってポリエステルの熔融熱安定性がさらに低下し、ポリマーの分解も起こりやすくなるという問題がある。

【0008】



また、他のチタン化合物として、水酸化チタン、または $\alpha$ -チタン酸をポリエステル製造用触媒として使用することが開示されている（それぞれ例えば特許文献1、特許文献2参照。）。しかしながら、前者の方法では水酸化チタンの粉末化が容易でなく、一方後者の方法では $\alpha$ -チタン酸が変質し易いため、その保存、取扱いが容易でない。したがっていずれも工業的に採用するには適当ではなく、さらに、良好な色相（b値）のポリマーを得ることも困難である。

#### 【0009】

このような問題を解決する為に、チタン化合物と特定のリン化合物とを反応させて得られた生成物を（例えば特許文献3および特許文献4参照。）、またチタン化合物と特定のリン化合物の未反応混合物あるいは反応生成物を（例えば特許文献5参照。）、それぞれポリエステル製造用触媒として使用することが開示されている。確かにこの方法によればポリエステルの熔融熱安定性は向上し、得られるポリマーの色相も大きく改善されるが、これらの方法ではポリエステル製造時の重合反応速度が遅い為、ポリエステルの生産性がやや劣ってしまう問題を有している。

#### 【0010】

ポリエステルの安定成形性を向上させるには、前記のように触媒としてアンチモンを使用しないことが有効な手段であるが、アンチモンを使用しない方法では、糸のカラー（色相）が低下してしまうため、従来は使用に供することができなかった。したがって触媒としてアンチモンを使用せず、かつ色相に優れたポリエステルが求められていた。

#### 【0011】

一方ポリエステルの色相を改善する試みとしては染料を混練したポリエチレンナフタレートが開示されているが（例えば特許文献6参照。）、色相改善のレベルとしてはまだ十分なものではなかった。

【特許文献1】 特公昭48-2229号公報

【特許文献2】 特公昭47-26597号公報

【特許文献3】 国際公開第01/00706号パンフレット

【特許文献4】 国際公開第03/008479号パンフレット

【特許文献5】 国際公開第03/027166号パンフレット

【特許文献6】 特開平11-158257号公報

#### 【発明の開示】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0012】

本発明の目的は色相に優れ、長時間連続的に紡糸や製膜しても、口金やダイへの付着物の発生量が非常に少なく、優れた成形性をするポリエステル組成物を提供することにある。また別の目的は鮮明な外観を有する成形品を得ることができるポリエステル組成物を提供することである。

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0013】

本発明者らは上記従来技術に鑑み鋭意検討を重ねた結果、本発明を完成するに至った。

すなわち本発明は、比重5.0以上の金属元素の含有量が0～10重量ppm以下である芳香族ポリエステルを主たる構成成分とし、140℃、2時間熱処理後の $L^*a^*b^*$ 表色系におけるカラー $a^*$ 値が-9～0、カラー $b^*$ 値が-2～10の範囲にあり、整色剤を0.1～10重量ppm含有するポリエステル組成物であって、該整色剤が可視光吸収スペクトルにおける380～780nmの可視光領域での最大吸収波長が540～600nmの範囲にあり、且つ濃度20mg/L、光路長1cmでのクロロホルム溶液において、最大吸収波長での吸光度に対する各波長での吸光度の割合が下記式（1）～（4）のすべてを満たすポリエステル組成物、及びこれを熔融成形して得られる成形品であり、これによって上記の課題が解決できる。

#### 【0014】

## 【数1】

$$0.00 \leq A_{400} / A_{\max} \leq 0.20 \quad (1)$$

$$0.10 \leq A_{500} / A_{\max} \leq 0.70 \quad (2)$$

$$0.55 \leq A_{600} / A_{\max} \leq 1.00 \quad (3)$$

$$0.00 \leq A_{700} / A_{\max} \leq 0.05 \quad (4)$$

[上記数式中、 $A_{400}$ 、 $A_{500}$ 、 $A_{600}$ 、 $A_{700}$ 、はそれぞれ400 nm、500 nm、600 nm、700 nmでの可視光吸収スペクトルにおける吸光度、 $A_{\max}$ は最大吸収波長での可視光吸収スペクトルにおける吸光度を表す。]

## 【発明の効果】

## 【0015】

本発明によればポリエステルの優れた特性を保持しながら、SbやGe触媒を使用しないポリエステルの欠点であった色相の悪化を解消することができる。その結果、色相に優れたポリエステル繊維、フィルムなどの成形品を提供することができる。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0016】

以下本発明を詳しく説明する。

本発明における芳香族ポリエステルとは、テレフタル酸やナフタレンジカルボン酸、あるいはこれらのエステル形成性誘導体に代表される芳香族ジカルボン酸成分と、グリコール成分を重縮合反応せしめて得られるポリエステルのことである。このポリエステルは、共重合ポリエステルであってもよく、共重合成分として、芳香族ジカルボン酸成分とグリコール成分以外の成分、例えば脂肪族ジカルボン酸成分、芳香族ジヒドロキシ化合物、オキシカルボン酸成分が共重合されていても良い。

## 【0017】

該芳香族ポリエステルとしては、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリトリメチレンテレフタレート、ポリトリメチレンナフタレート、ポリテトラメチレンテレフタレート、ポリテトラメチレンナフタレートよりなる群から少なくとも1種選ばれるポリエステルであることが好ましく、これらの中でも特にポリエチレンテレフタレートを主たる構成成分とするポリエステルであることが好ましい。なお「主たる構成成分」とはポリエステルの全繰り返し単位の80モル%以上が芳香族ポリエステルであることを示す。

## 【0018】

本発明における比重5.0以上の金属元素とは通常ポリエステル中に含有される触媒や金属系の整色剤、艶消剤等に含有されている金属化合物に由来するものである。具体的には、アンチモン、ゲルマニウム、マンガン、コバルト、セリウム、錫、亜鉛、鉛、カドミウム等が該当する。これらに対し、チタン、アルミニウム、カルシウム、マグネシウム、ナトリウム、カリウム等はここでいう比重5.0以上の金属には該当しない。

## 【0019】

本発明のポリエステル組成物は比重5.0以上の金属元素の含有量が0～10重量ppm以下である必要がある。含有される金属の種類によってその特徴、特性は変わるが、例えばアンチモン金属含有量が10重量ppmより多い場合、製糸や製膜時に異物となって口金やダイ周辺に付着し、長期間の連続成形性に悪影響を与える。ゲルマニウムの場合は、それ自体が高価な為、含有量が多くなると得られるポリエステル組成物の価格が上昇してしまい好ましくない。また、鉛や錫、カドミウムなどの場合は金属元素そのものに毒性がある為、ポリエステル中に多量に含有していることは好ましくない。該金属元素の含有量は0～7重量ppm以下であることが好ましく、0～5重量ppm以下であることが更に好ましい。

## 【0020】

本発明のポリエステル組成物は整色剤を0.1～10重量ppm含有する必要がある。



なおその整色剤とは、有機の多芳香族環系染料又は顔料を表す。具体的には後述のように青色系整色剤、紫系整色剤、赤色系整色剤、橙色系整色剤等が挙げられる。これらは単一種で用いても複数種を併用して用いても良い。さらに、その整色剤においては、整色剤溶液の380～780 nm領域の吸収スペクトルでの最大吸収波長が540～600 nmの範囲にあり、且つ濃度20 mg/L、光路長1 cmでのクロロホルム溶液において、最大吸収波長での吸光度に対する各波長での吸光度の割合が下記式(1)～(4)のすべてを満たす必要がある。

【0021】

【数2】

$$0.00 \leq A_{400} / A_{\max} \leq 0.20 \quad (1)$$

$$0.10 \leq A_{500} / A_{\max} \leq 0.70 \quad (2)$$

$$0.55 \leq A_{600} / A_{\max} \leq 1.00 \quad (3)$$

$$0.00 \leq A_{700} / A_{\max} \leq 0.05 \quad (4)$$

[上記数式中、 $A_{400}$ 、 $A_{500}$ 、 $A_{600}$ 、 $A_{700}$ 、はそれぞれ400 nm、500 nm、600 nm、700 nmでの可視光吸収スペクトルにおける吸光度、 $A_{\max}$ は最大吸収波長での可視光吸収スペクトルにおける吸光度を表す。]

【0022】

ここで吸収スペクトルとは、通常分光光度計によって測定されるスペクトルであるが、本発明のポリエステル組成物に含有される整色剤溶液の吸収スペクトルの最大吸収波長が540 nm未満の場合は得られるポリエステルの赤味が強くなり、また600 nmを超える場合は得られるポリエステルの青味が強くなる為好ましくない。最大吸収波長の範囲は545～595 nmの範囲が好ましく、550～590 nmの範囲が更に好ましい。

【0023】

また本発明のポリエステル組成物に含有される整色剤の濃度20 mg/L、光路長1 cmでのクロロホルム溶液において、最大吸収波長での吸光度に対する上記に示す各波長での吸光度の割合が式(1)～(4)のいずれか一つでも外れる場合、得られるポリエステルの着色が大きくなり好ましくない。上記式(1)～(4)はそれぞれ下記式(6)～(9)のいずれか1つ以上の範囲にあることが好ましく、更に下記式(6)～(9)すべてを満たしていることが好ましい。

【0024】

【数3】

$$0.00 \leq A_{400} / A_{\max} \leq 0.15 \quad (6)$$

$$0.30 \leq A_{500} / A_{\max} \leq 0.60 \quad (7)$$

$$0.60 \leq A_{600} / A_{\max} \leq 0.95 \quad (8)$$

$$0.00 \leq A_{700} / A_{\max} \leq 0.03 \quad (9)$$

[上記式中、 $A_{400}$ 、 $A_{500}$ 、 $A_{600}$ 、 $A_{700}$ 、はそれぞれ400 nm、500 nm、600 nm、700 nmでの可視光吸収スペクトルにおける吸光度、 $A_{\max}$ は最大吸収波長での可視光吸収スペクトルにおける吸光度を表す。]

【0025】

更に本発明のポリエステル組成物に含有される上述の整色剤の含有量が、0.1重量ppm未満の場合、ポリエステルの黄色味が強くなる。一方、10重量ppmを超える場合、明度が弱くなり見た目に黒味が強くなる為好ましくない。該整色剤の含有量は0.3重量ppm～9重量ppmの範囲が好ましく、0.5～8重量ppmの範囲にあることが更に好ましい。

【0026】

本発明のポリエステル組成物は、140℃、2時間熱処理後のL\*a\*b\*表色系におけるカラーa\*値が-9~0、カラーb\*値が-2~10の範囲にある必要がある。該カラー値は含有される整色剤の量によって変化してくるが、カラーa\*値が-9より小さい場合、ポリエステル組成物は緑色味が強くなり、0より大きい場合は赤味が強くなり好ましくない。またカラーb\*値が-2より小さい場合、ポリエステル組成物は青味が強くなり、10より大きい場合は黄色味が強くなる為の好ましくない。カラーa\*値は-8~-1の範囲が好ましく、-7.5~-2の範囲が更に好ましい。またカラーb\*値は-1~9の範囲が好ましく、0~8の範囲が更に好ましい。

#### 【0027】

本発明に使用する整色剤は窒素雰囲気下中、昇温速度10℃/分の条件で熱天秤にて測定した重量減少開始温度が250℃以上である整色剤であることが好ましい。ここで、熱天秤で測定した重量減少開始温度とは、JIS K-7120に記載の重量減少開始温度(T<sub>1</sub>)のことであり、整色剤が有している耐熱性の指標となる。該重量減少開始温度が250℃未満である場合、整色剤の耐熱性が不十分であることから最終的に得られるポリエステル組成物の着色の原因となり好ましくない。該重量減少開始温度は300℃以上であることが更に好ましい。

#### 【0028】

さらに本発明におけるポリエステル組成物においては、ポリエステル組成物中に含有されるポリエステルに可溶性のチタン金属元素がポリエステルの構成する全ジカルボン酸成分に対し、2~15ミリモル%の範囲にあり、且つポリエステルに可溶性チタン金属元素とリン元素のモル比率が下記数式(5)を満たしていることが好ましい。

#### 【0029】

##### 【数4】

$$1 \leq P/Ti \leq 15 \quad (5)$$

[上記数式中、Pはポリエステル組成物中に含有されるリン元素の濃度(ミリモル%)を、Tiはポリエステル組成物中に含有されるポリエステルに可溶性チタン金属元素の濃度(ミリモル%)を表す。]

#### 【0030】

ここでポリマーに可溶性のチタン金属元素とは酸化チタンのような無機のチタン化合物は含まれず、通常触媒として用いられている有機のチタン化合物や艶消し剤として使用される酸化チタンに不純物として含有されている有機チタン化合物を指す。該チタン金属元素量が2ミリモル%未満の場合、重縮合反応が十分に進行せず、15ミリモル%を超える場合、得られるポリエステル組成物の色相が黄色味を帯び、更に耐熱性が低下し好ましくない。該チタン金属元素は3~10ミリモル%の範囲が更に好ましい。また、ポリエステルに可溶性チタン金属元素とリン元素のモル比率P/Tiが1より小さい場合は得られるポリエステル組成物の色相が黄色味を帯び、また、15を超える場合は重縮合反応が遅くなる為好ましくない。P/Tiの範囲は2以上10以下の範囲が更に好ましい。

#### 【0031】

本発明のポリエステル組成物の固有粘度(溶媒:オルトクロロフェノール、測定温度:35℃)は特に制限は無いが、通常、繊維やフィルム、ボトル等の樹脂成形品において通常使用することが出来る範囲であることが好ましく、具体的には0.40~1.00の範囲にあることが好ましい。また、該ポリエステル組成物は固相重合によって固有粘度を高めることも好ましく実施される。

#### 【0032】

また本発明におけるポリエステル組成物は、必要に応じて少量の添加剤、例えば滑剤、酸化防止剤、固相重合促進剤、蛍光増白剤、帯電防止剤、抗菌剤、紫外線吸収剤、光安定剤、熱安定剤、遮光剤、艶消剤等を含んでいてもよく、特に艶消剤として酸化チタン、酸

化防止剤などは好ましく添加される。これら少量の添加剤中には比重 5.0 以上の金属、ハロゲン元素の含有量が極めて少ないことが好ましい。該酸化防止剤としてはヒンダードフェノール系の酸化防止剤が好ましい。具体的にはペンタエリスリトールテトラキス〔3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕、3,9-ビス〔2-[3-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ]-1,1-ジメチルエチル〕-2,4,8,10-テトラオキサスピロ〔5,5〕ウンデカン、1,1,3-トリス〔2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル〕ブタン、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス〔3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル〕ベンゼン、1,3,5-トリス〔4-tert-ブチル-3-ヒドロキシ-2,6-ジメチルベンゼン〕イソフタル酸、トリエチルグリコールビス〔3-(3-tert-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕、1,6-ヘキサンジオールビス〔3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕、2,2-チオージエチレンビス〔3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕、オクタデシル-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕等が挙げられる。これらヒンダードフェノール系酸化防止剤の添加量はポリエステル組成物に対して 1 重量%以下であることが好ましい。1 重量%を超えると成形時の異物発生の原因となり得る問題があり、また 1 重量%を超えて添加しても熔融安定性向上の効果が飽和してしまう為好ましくない。ヒンダードフェノール系酸化防止剤の添加量は 0.005~0.5 重量%の範囲が更に好ましい。またこれらヒンダードフェノール系酸化防止とチオエーテル系二次酸化防止剤を併用して用いることも好ましく実施される。該酸化防止剤のポリエステル組成物への添加方法は特に制限はなく、後述のポリエステルの製造段階若しくはポリエステル組成物の製造段階のいずれにおいても実施できる。好ましくはポリエステルの製造段階におけるエステル交換反応、またはエステル化反応終了後、重合反応が完了するまでの間の任意の段階で添加する方法が挙げられる。

#### 【0033】

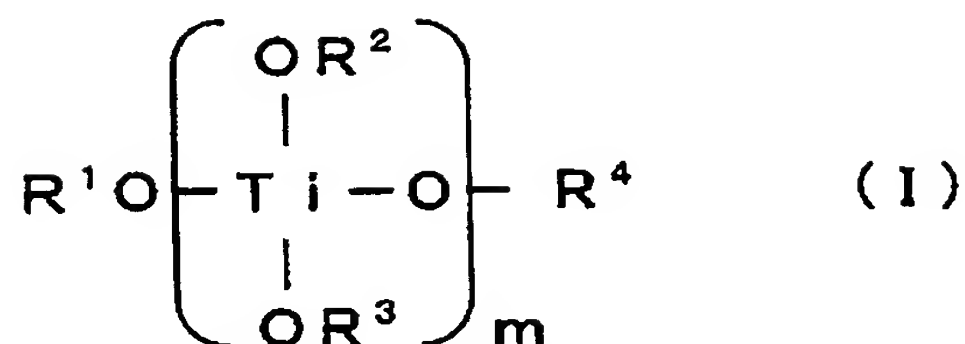
本発明における芳香族ポリエステルの製造方法は、通常知られている製造方法が用いられる。すなわち、まずテレフタル酸の如きジカルボン酸成分とエチレングリコールの如きグリコール成分とを直接エステル化反応させる、若しくはテレフタル酸ジメチルの如きジカルボン酸成分の低級アルキルエステルとエチレングリコールの如きグリコール成分とをエステル交換反応させ、ジカルボン酸のグリコールエステル及び／又はその低重合体を製造する。次いでこの反応生成物を重合触媒の存在下で減圧加熱して所定の重合度になるまで重縮合反応させることによって目的とする芳香族ポリエステルが製造される。芳香族ポリエステル以外の他のポリエステルを含む場合についても、芳香族ポリエステルと共重合する、若しくはそのポリエステルについて通常知られている製造方法を用い、重合後ブレンドする等の手法を採用することができる。

#### 【0034】

更に詳説すると、芳香族ポリエステルを製造する際において用いる重合触媒は、チタン化合物及び／又はアルミニウム化合物であることが好ましい。ここで、チタン化合物としては特に限定されず、ポリエステルの重縮合触媒として一般的なチタン化合物、例えば、酢酸チタンやテトラ-*n*-ブトキシチタンなどが挙げられる。チタン化合物としてより好ましいのは、下記一般式 (I) で表わされる化合物、一般式 (I) で表わされる化合物と下記一般式 (II) で表わされる芳香族多価カルボン酸若しくはその無水物とを反応させた生成物、または下記一般式 (III) で表される化合物を用いることである。

#### 【0035】

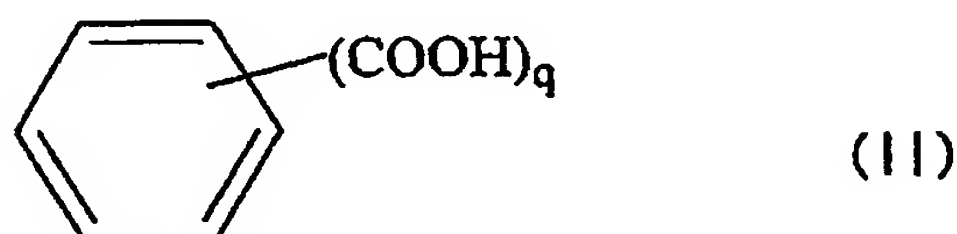
## 【化1】



[上記式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 及び $R^4$ はそれぞれ同一若しくは異なって、アルキル基又はフェニル基を示し、 $m$ は1～4の整数を示し、かつ $m$ が2、3又は4の場合、2個、3個又は4個の $R^2$ 及び $R^3$ は、それぞれ同一であっても異なってもどちらでもよい。]

【0036】

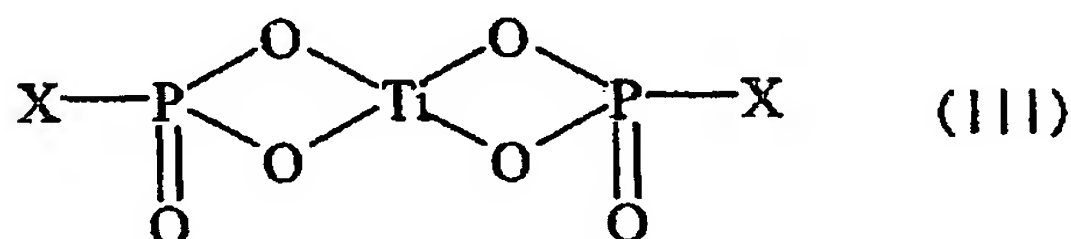
## 【化2】



[上記式中、 $q$ は2～4の整数を表わす。]

【0037】

## 【化3】



[上記式中、 $X$ は炭素数1～20のアルキル基、アルコキシ基、または炭素数6～20のアリール基、アリールオキシ基である。]

【0038】

一方、アルミニウム化合物としても特に限定はないが、アルミニウムアセチルアセトネートなどが安定で取扱いが容易な点において優れているので好ましい。また、これらチタン化合物とアルミニウム化合物は単独で用いても、2種以上を併用しても良いが、チタン化合物を単独で用いるのが特に好ましい。なかでも最も好ましいのが上記一般式(I)で表わされる化合物、一般式(I)で表わされる化合物と上記一般式(II)で表わされる芳香族多価カルボン酸若しくはその無水物とを反応させた生成物、または上記一般式(II)で表される化合物を単独で用いることである。

【0039】

一般式(I)で表わされるテトラアルコキサイドチタンおよび／またはテトラフェノキサイドチタンとしては、 $R$ がアルキル基および／またはフェニル基であれば特に限定されないが、テトライソプロポキシチタン、テトラ- $n$ -プロポキシチタン、テトラ- $n$ -ブトキシチタン、テトラエトキシチタン、テトラフェノキシチタンなどが好ましく用いられる。また、かかるチタン化合物と反応させる一般式(II)で表される芳香族多価カルボン酸またはその無水物としては、フタル酸、トリメリット酸、ヘミメリット酸、ピロメリット酸またはこれらの無水物が好ましく用いられる。上記チタン化合物と芳香族多価カルボン酸またはその無水物とを反応させる場合には、溶媒に芳香族多価カルボン酸またはその無水物の一部とを溶解し、これにチタン化合物を滴下し、0～200℃の温度で30分



以上反応させれば良い。更に一般式 (I I I) で表される化合物は、一般式 (I) で表される化合物とモノアルキルホスホン酸、モノアリールホスホン酸、モノアルキルホスフェート、モノアリールホスフェートを 70~150℃ の範囲で反応させることによって得ることが出来る。

#### 【0040】

上述したように、ポリエステルに可溶なチタン金属元素とリン元素を好ましいモル比率に保つ為にはポリエステル組成物中にリン化合物を添加する。該リン化合物としては特に制限はないが、好ましくはリン酸、亜リン酸、ホスホン酸、ホスフィン酸、あるいはこれらのアルキル、アリールエステル、ホスホノアセテート系化合物が特に好ましい。該リン化合物のポリエステル組成物中への添加方法は、エステル交換反応またはエステル化反応が実質的に終了した後であればいつでもよいが、通常はエステル化反応、若しくはエステル交換反応が終了した後すぐに添加し、その後重縮合反応せしめることが好ましい。

#### 【0041】

さらに本発明のポリエステル組成物の製造方法は上述した芳香族ポリエステル製造工程の任意の段階で整色剤を添加することによって製造されることが好ましい。なかでも重合反応が終了するまでの任意の段階で添加することが更に好ましい。特にエステル化反応もしくはエステル交換反応が終了した後に整色剤を添加することが最も好ましい。

#### 【0042】

本発明のポリエステル組成物の製造方法においては、整色剤として青色系整色剤と紫色系整色剤を重量比 90:10~40:60 の範囲で併用すること、あるいは青色系整色剤と赤色系または橙色系整色剤を重量比 98:2~80:20 の範囲で併用することが好ましい。ここで青色系整色剤とは、一般に市販されている整色剤の中で「Blue」と表記されているものであって、具体的には溶液中の可視光スペクトルにおける最大吸収波長が 580~620 nm 程度にあるものを示す。同様に紫色系整色剤とは市販されている整色剤の中で「Violet」と表記されているものであって、具体的には溶液中の可視光吸収スペクトルにおける最大吸収波長が 560~580 nm 程度にあるものを示す。赤色系整色剤とは市販されている整色剤の中で「Red」と表記されているものであって、具体的には溶液中の可視光吸収スペクトルにおける最大吸収波長が 480~520 nm 程度にあるものである。橙色系整色剤とは市販されている整色剤の中で「Orange」と表記されているものである。

#### 【0043】

これらの整色剤としては油溶染料が特に好ましく、具体的な例としては、青色系整色剤には、C. I. Solvent Blue 11、C. I. Solvent Blue 25、C. I. Solvent Blue 35、C. I. Solvent Blue 36、C. I. Solvent Blue 45 (Telasol Blue RLS)、C. I. Solvent Blue 55、C. I. Solvent Blue 63、C. I. Solvent Blue 78、C. I. Solvent Blue 83、C. I. Solvent Blue 87、C. I. Solvent Blue 94 等が挙げられる。紫色系整色剤には、C. I. Solvent Violet 8、C. I. Solvent Violet 13、C. I. Solvent Violet 14、C. I. Solvent Violet 21、C. I. Solvent Violet 27、C. I. Solvent Violet 28、C. I. Solvent Violet 36 等が挙げられる。赤色系整色剤には、C. I. Solvent Red 24、C. I. Solvent Red 25、C. I. Solvent Red 27、C. I. Solvent Red 30、C. I. Solvent Red 49、C. I. Solvent Red 52、C. I. Solvent Red 100、C. I. Solvent Red 109、C. I. Solvent Red 111、C. I. Solvent Red 121、C. I. Solvent Red 135、C. I. Solvent Red 168、C. I. Solvent Red 179 等が例示される。橙色系整色剤には、C. I. Solvent Orange 60 等が



挙げられる。

#### 【0044】

ここで青色系整色剤と紫色系整色剤を併用する場合、重量比90:10より青色系整色剤の重量比が大きい場合は、得られるポリエステル組成物のカラー $a^*$ 値が小さくなって緑色を呈し、40:60より青色系整色剤の重量比が小さい場合は、カラー $a^*$ 値が大きくなって赤色を呈してくる為好ましくない。同様に青色系整色剤と赤色系または橙色系整色剤を併用する場合、重量比98:2より青色系整色剤の重量比が大きい場合は、得られるポリエステル組成物のカラー $a^*$ 値が小さくなって緑色を呈し、80:20より青色系整色剤の重量比が小さい場合は、カラー $a^*$ 値が大きくなって赤色を呈してくる為好ましくない。該整色剤は、青色系整色剤と紫色系整色剤を重量比80:20～50:50の範囲で併用すること、あるいは青色系整色剤と赤色系または橙色系整色剤を重量比95:5～90:10の範囲で併用することが更に好ましい。

#### 【0045】

さらに本発明のポリエステル繊維を製造する時の製造方法としては特に限定はなく、従来公知の熔融紡糸方法が用いられる。例えば乾燥したポリエステル組成物を270℃～300℃の範囲で熔融紡糸して製造することが好ましく、熔融紡糸の速度は400～5000m/分で紡糸することが好ましい。紡糸速度がこの範囲にあると、得られる繊維の強度も十分なものであると共に、安定して巻き取りを行うこともできる。また紡糸時に使用する口金の形状についても特に制限は無く、円形、異形、中実、中空などのいずれも採用することが出来る。また延伸はポリエステル繊維を一旦巻き取ってから行う、あるいは巻き取ることなく連続的に行うことによって、延伸糸を得ることができる。更に本発明のポリエステル繊維は風合を高める為に、アルカリ減量処理も好ましく実施される。

#### 【0046】

本発明のポリエステルフィルムを製造する時の製造方法としては特に限定はなく、従来公知の熔融製膜方法が用いられる。例えば乾燥したポリエステル組成物を270℃～300℃の範囲で熔融してシート状に押し出し、冷却ドラムで冷却して未延伸フィルムを得る。次いで該未延伸フィルムを二軸方向に延伸し、熱固定し、必要であれば熱弛緩処理することによって製造することができる。その際、フィルムの表面特性、密度、熱収縮率の性質は、延伸条件その他の製造条件により変わるので、必要に応じて適宜条件を選択して製膜する。

#### 【0047】

本発明のポリエステル成形品としては、ボトルや射出成形品が挙げられるが、これらを製造する時の製造方法としては特に限定はなく、従来公知の熔融成形方法が用いられる。例えば乾燥したポリエステル組成物を270℃～300℃の範囲で熔融して、射出成形機を用いて、0～80℃程度の温度の金型中にポリエステル組成物を流し込んで成形する。ボトルを成形する場合は、ボトル成形用の金型を使用してプリフォームを成形した後、ブロー成形機を用いてボトル形状に成形する方法が好ましく採用される。

#### 【実施例】

#### 【0048】

本発明をさらに下記実施例により具体的に説明するが、本発明の範囲はこれら実施例により限定されるものではない。尚、固有粘度、色相、チタン含有量及び紡糸口金に発生する付着物の層等については、下記記載の方法により測定した。

#### 【0049】

(ア) 固有粘度:

ポリエステル組成物チップを100℃、60分間でオルトクロロフェノールに溶解した希薄溶液を、35℃でウベローデ粘度計を用いて測定した値から求めた。

#### 【0050】

(イ) ジエチレングリコール含有量:

ヒドラジンヒドラート(抱水ヒドラジン)を用いてポリエステル組成物チップを分解し、この分解生成物中のジエチレングリコールの含有量をガスクロマトグラフィー(ヒューレ

ットパッカー社製「HP6850」)を用いて測定した。

#### 【0051】

(ウ)色相( $L^*$ 値、 $a^*$ 値、 $b^*$ 値)：

・チップ：

ポリマーチップを285℃、真空下で10分間熔融し、これをアルミニウム板上で厚さ3.0±1.0mmのプレートに成形後ただちに氷水中で急冷し、該プレートを140℃、1時間乾燥結晶化処理を行った。その後、色差計調整用の白色標準プレート上に置き、プレート表面のハンター $L^*$ 及び $b^*$ を、ミノルタ社製ハンター型色差計(CR-200型)を用いて測定した。 $L^*$ は明度を示し、その数値が大きいほど明度が高いことを示し、 $b^*$ はその値が大きいほど黄着色の度合いが大きいことを示す。また他の詳細な操作はJIS Z-8729に準じて行った。

・繊維：

繊維を常法により筒編とした後、編地を4枚重ね合わせ、ミノルタ株式会社製ハンター型色差計「CR-200」を用いて測定した。

#### 【0052】

(エ)ポリマー中の比重5.0以上の金属成分定性分析

ポリマーサンプルを硫酸アンモニウム、硫酸、硝酸、過塩素酸とともに混合して約300℃で9時間湿式分解後、蒸留水で希釈し、理学製ICP発光分析装置(JY170 ULTRACE)を用いて定性分析し、比重5.0以上の金属元素の存在の有無を確認した。1重量ppm以上の存在が確認された金属元素について、その元素含有量を示した。

#### 【0053】

(オ)ポリマー中のポリエステルに可溶性のチタン、アルミニウム、アンチモン、マンガン、リン含有量：

ポリマー中のポリエステルに可溶性のチタン元素量、アルミニウム元素量、アンチモン元素量、マンガン元素量、リン元素量は粒状のポリマーサンプルをアルミ板上で加熱熔融した後、圧縮プレス機で平坦面を有する試験成形体を作成し、蛍光X線装置(理学電機工業株式会社製3270E型)を用いて求めた。ただし、艶消剤として酸化チタンを添加したポリエステル組成物中のチタン元素量については、サンプルをオルトクロロフェノールに溶解した後、0.5規定塩酸で抽出操作を行った。この抽出液について日立製作所製Z-8100形原子吸光光度計を用いて定量を行った。ここで0.5規定塩酸抽出後の抽出液中に酸化チタンの分散が確認された場合は遠心分離機で酸化チタン粒子を沈降させ、傾斜法により上澄み液のみを回収して、同様の操作を行った。これらの操作によりポリエステル組成物中に酸化チタンを含有していてもポリエステルに可溶性のチタン元素の定量が可能となる。

#### 【0054】

(カ)紡糸口金に発生する付着物の層：

ポリエステル組成物をチップとなし、これを290℃で熔融し、孔径0.15mmφ、孔数12個の紡糸口金から吐出し、600m/分で2日間紡糸し、口金の吐出口外縁に発生する付着物の層の高さを測定した。この付着物層の高さが大きいほど吐出されたポリエステルの成形性は低くなる。すなわち、紡糸口金に発生する付着物層の高さは、当該ポリエステルの成形性の指標である。

#### 【0055】

(キ)ヘーズ

・ボトルプリフォーム：

射出成形開始後5ショット目以降のいずれか1個の試料の、プリフォーム成形体胴部の長さ方向で中央箇所をサンプリングし、日本電色工業社製濁度計(HDH-1001DP)にて測定した。

・フィルム：

熔融押出機から回転冷却ドラム上にシート状に熔融押出し、急冷固化して厚さ500μm

の未延伸フィルム（シート）を作成し、日本電色工業社製濁度計（HDH-1001DP）にて測定した。

#### 【0056】

（ク）整色剤の重量減少開始温度  
リガク社製TAS-200熱天秤を用いてJIS K7120に従い、窒素雰囲気下中昇温速度10℃/分で測定した。

#### 【0057】

##### 【参考例1】チタン触媒Aの合成

無水トリメリット酸のエチレングリコール溶液（0.2重量%）にテトラブトキシチタンを無水トリメリット酸に対して1/2モル添加し、空气中常圧下で80℃に保持して60分間反応せしめた。その後常温に冷却し、10倍量のアセトンによって生成触媒を再結晶化させた。析出物をろ紙によって濾過し、100℃で2時間乾燥せしめ、目的の化合物を得た。これをチタン触媒Aとする。

#### 【0058】

##### 【参考例2】チタン触媒Bの合成

エチレングリコール131重量部中にモノ-n-ブチルホスフェート3.5重量部を120℃に10分間加熱して溶解した。このエチレングリコール溶液134.5重量部に、さらにエチレングリコール40重量部を加えた後、これにチタンテトラブトキシド3.8重量部を溶解させた。得られた反応系を120℃で60分間攪拌し、チタン化合物とモノ-n-ブチルホスフェートとを反応させ、反応生成物を含む触媒の白色スラリーを得た。この触媒スラリーのチタン含量は0.3重量%、チタン元素のリン元素に対するモル比（P/Ti）は2.0であった。更に詳細な分析の結果、この白色スラリーの触媒は上記式（III）に記載の化学構造式においてXがn-ブチル基に対応する化合物であることがわかった。これをチタン触媒Bとする。

#### 【0059】

##### 【参考例3】整色剤の可視光吸収スペクトル測定、整色剤調製

表1に示す整色剤を室温で濃度20mg/Lのクロロホルム溶液とし、光路長1cmの石英セルに充填し、対照セルにはクロロホルムのみを充填して、日立分光光度計U-3010を用いて、380～780nmの可視光領域での可視光吸収スペクトルを測定した。整色剤2種を混合する場合は合計で濃度20mg/Lとなるようにした。最大吸収波長とその波長における吸光度に対する、400、500、600、700nmの各波長での吸光度の割合を測定した。更に粉末の整色剤の熱重量減少開始温度を測定した。結果を表1に示す。尚、実施例、比較例でこれら整色剤をポリエステル製造工程で添加する場合は、100℃の温度で、原料として用いるグリコール溶液に対し、濃度0.1重量%となるように溶解または分散させて調製した。

#### 【0060】

【表 1】

	整色剤名称		混合比率	最大吸収波長 nm	吸光度の割合 <sup>*1</sup>				重量減少開始 温度℃
					400nm	500nm	600nm	700nm	
整色剤 A	C. I. Solvent Blue 45 (Clariant Japan)	C. I. Solvent Violet 36 (有本化学)	60:40	580	0.10	0.41	0.76	0.00	360
整色剤 B	C. I. Solvent Blue 45 (Clariant Japan)	C. I. Solvent Red 52 (有本化学)	80:20	580	0.12	0.35	0.78	0.00	380
整色剤 C	C. I. Solvent Red 52 (有本化学)	—	100:0	580	0.28	0.93	0.03	0.00	440
整色剤 D	C. I. Solvent Green 20 (有本化学)	—	100:0	685	0.25	0.06	0.48	0.98	400

\* 1 最大吸収波長の吸光度に対する各波長下での吸光度の割合



## 【実施例 1】

## ・ポリエステル組成物チップの製造

テレフタル酸ジメチル 100 部とエチレングリコール 70 部の混合物に、参考例 1 で調製したチタン触媒 A 0.016 部を加圧反応が可能な SUS 製容器に仕込んだ。0.07 MPa の加圧を行い 140℃ から 240℃ に昇温しながらエステル交換反応させた後、トリエチルホスホノアセテート 0.023 部を添加し、エステル交換反応を終了させた。

## 【0062】

その後反応生成物に表 1 に示す整色剤 A の 0.1 重量% エチレングリコール溶液 0.2 部を添加して重合容器に移し、290℃ まで昇温し、30 Pa 以下の高真空にて重縮合反応を行って、固有粘度 0.63、ジエチレングリコール含有量が 1.3 重量% であるポリエステル組成物を得た。さらに常法に従いチップ化した。結果を表 2、3 に示す。

## ・ポリエステルの繊維の製造

チップを 160℃、4 時間乾燥後、紡糸温度 285℃、巻取速度 400 m/分 で 333 dtex/36 fil の原糸を作り、4.0 倍に延伸して 83.25 dtex/36 fil の延伸糸を得た。得られた延伸糸は更に常法により筒編みとした。結果を表 4 に示す。

## ・ポリエステルフィルムの製造

チップを 160℃、4 時間乾燥後、285℃ で熔融状態とし、回転しているキャストイングドラムに押出して、シート状物を得た。なお、キャストイングドラムは熔融物がキャストされる直前の表面温度が 30℃ で、その後表面温度は徐々に 40℃ まで上がっていた。また、予めキャストイングドラムに熔融物がキャストされた直後で、シート状物のキャストイングドラムとは異なる面側の位置に、ワイヤー状の電極が設置しておく。該電極によってシート状物を静電印加させ、キャストイングドラムに密着させる。その結果厚さ 500 μm の未延伸ポリエステルフィルムを得た。評価結果を表 4 に示す。

## ・ポリエステルの樹脂成形品の製造 (ボトルプリフォームの製造)

チップを 160℃ で 4 時間結晶化及び乾燥を行った後、充填塔式固相重合塔に移し、窒素流通下 215℃ で固相重縮合を行い、重合時間の調整を行うことで固有粘度が 0.76 のチップを得た。この固相重縮合したチップを射出成形機にて、シリンダー温度 275℃、スクリー回転数 160 rpm、1 次圧時間 3.0 秒、金型冷却温度 10℃、サイクル 30 秒で射出成形し、外径約 28 mm、内径約 19 mm、長さ 136 mm、胴部肉厚 4 mm、重量約 56 g の円筒状のプリフォームを得た。評価結果を表 4 に示す。

## 【0063】

## 【実施例 2】

実施例 1 において、整色剤を表 2 に示す種類、量に変更したこと以外は実施例 1 と同様に実施した。結果を表 3、4 に示す。

## 【0064】

## 【実施例 3】

実施例 1 において、リン化合物であるトリエチルホスホノアセテートを添加せず、整色剤を表 2 に示す種類、量に変更したこと以外は実施例 1 と同様に実施した。結果を表 3～4 に示す。

## 【0065】

## 【実施例 4】

予め 225 部のオリゴマーが滞留する反応器内に、攪拌下、窒素雰囲気下で 255℃、常圧下に維持された条件下に、179 部の高純度テレフタル酸と 95 部のエチレングリコールとを混合して調製されたスラリーを一定速度で供給した。反応で発生する水とエチレングリコールを系外に留去ながら、エステル化反応を 4 時間し反応を完結させた。この時のエステル化率は、98% 以上で、生成されたオリゴマーの重合度は、約 5～7 であった。

## 【0066】

このエステル化反応で得られたオリゴマー 225 部を重縮合反応槽に移し、重縮合触媒として、参考例 2 で調製したチタン触媒 B を 1.5 部と表 1 に示す整色剤 A の 0.1 重量% エチレングリコール溶液 0.32 部を投入した。引き続き系内の反応温度を 255℃ から



290℃、また、反応圧力を大気圧から30Paにそれぞれ段階的に上昇及び減圧し、反応で発生する水、エチレングリコールを系外に除去しながら重縮合反応を行い、固有粘度0.63、ジエチレングリコール含有量が1.3重量%であるポリエステル組成物を得た。さらに常法に従いチップ化した。結果を表3に示す。得られたチップは実施例1と同様に成形品とした。結果を表4に示す。

## 【0067】

## [実施例5]

チタン触媒Bの代りに表2に示す触媒、安定剤を使用したこと以外は実施例4と同様に行なった。結果を表3～4に示す。

## 【0068】

## [実施例6]

原料をテレフタル酸ジメチルから2,6-ナフタレンジカルボン酸ジメチルに変更して、固有粘度0.60、ジエチレングリコール含有量が1.0重量%であるポリエステル組成物を得たこと以外は実施例1と同様に操作を行った。ただしフィルム、ボトルプリフォームは成形しなかった。結果を表3～4に示す。

## 【0069】

## [実施例7]

原料をエチレングリコールからトリメチレングリコールに変更して、重合反応温度を265℃とし、表1に示す触媒を用いて固有粘度0.70であるポリエステル組成物を得たこと以外は実施例1と同様に操作を行った。ただし、製糸評価は紡糸温度260℃で実施し、フィルム、ボトルプリフォームは成形しなかった。結果を表3～4に示す。

## 【0070】

## [実施例8]

原料をテレフタル酸ジメチルから2,6-ナフタレンジカルボン酸ジメチル、エチレングリコールからトリメチレングリコールに変更して、重合反応温度を265℃とし、表1に示す触媒を用いて固有粘度0.65であるポリエステル組成物を得たこと以外は実施例1と同様に操作を行った。ただし、製糸評価は紡糸温度260℃で実施し、フィルム、ボトルプリフォームは成形しなかった。結果を表3～4に示す。

## 【0071】

## [実施例9]

原料をエチレングリコールからテトラメチレングリコールに変更して、重合反応温度を255℃とし、表1に示す触媒を用いて固有粘度0.70であるポリエステル組成物を得たこと以外は実施例1と同様に操作を行った。ただし、製糸評価は紡糸温度260℃で実施し、フィルム、ボトルプリフォームは成形しなかった。結果を表3～4に示す。

## 【0072】

## [実施例10]

原料をテレフタル酸ジメチルから2,6-ナフタレンジカルボン酸ジメチルに、エチレングリコールからテトラメチレングリコールに変更して、重合反応温度を265℃とし、表1に示す触媒を用いて固有粘度0.65であるポリエステル組成物を得たこと以外は実施例1と同様に操作を行った。ただし、製糸評価は紡糸温度260℃で実施し、フィルム、ボトルプリフォームは成形しなかった。結果を表3～4に示す。

## 【0073】

## [比較例1]

触媒を表2に示す種類、量に変更し、整色剤を添加しなかったこと以外は実施例1と同様に実施した。結果を表3～4に示す。

## 【0074】

## [比較例2～4]

整色剤を表2に示す種類、量に変更したこと以外は実施例1と同様に実施した。結果を表3～4に示す。

## 【0075】

## [比較例 5]

テレフタル酸ジメチル 100 重量部とエチレングリコール 70 重量部との混合物に、酢酸マンガン四水和物 0.032 重量部を攪拌機、精留塔及びメタノール留出コンデンサーを設けた反応器に仕込み、140℃から240℃まで徐々に昇温しつつ、反応の結果生成するメタノールを系外に留出させながら、エステル交換反応を行った。その後、リン酸トリメチル 0.02 重量部を添加し、エステル交換反応を終了させた。次いで、得られた反応生成物を攪拌装置、窒素導入口、減圧口、蒸留装置を備えた反応容器に移し、三酸化二アンチモン 0.045 重量部を添加して 290℃まで昇温し、30 Pa 以下の高真空で重縮合反応を行って、ポリエステル組成物を得た。実施例 1 と同様に成形評価を行った。結果を表 3～4 に示す。

## 【0076】

表 3 から明らかなように、本発明のポリエステル組成物は良好な性能が得られたが、整色剤の特性が本発明の範囲を外れる場合（比較例 1～4）は、製糸時において色相が不良であった。また、アンチモン化合物を触媒として用いたものは（比較例 5）、口金異物量が非常に多いものであった。

## 【0077】

【表2】

水準	ジカルボン酸 成分	グリコール 成分	エステル交換触媒		重合触媒		リン化合物		整色剤	
			種類	量	種類	量	種類	量	種類	量
				mmol%		mmol%		mmol%		重量 ppm
実施例1	DMT	EG	チタン触媒 A	5	同左		TEPA	20	整色剤A	2
実施例2	DMT	EG	チタン触媒 A	5	同左		TEPA	20	整色剤B	2
実施例3	DMT	EG	チタン触媒 A	5	同左		—	—	整色剤A	5
実施例4	DMT	EG	—	—	チタン触媒 B	7	—	—	整色剤A	1.5
実施例5	DMT	EG	—	—	ALAA/LIA	15/10	—	—	整色剤A	3
実施例6	DMN	EG	チタン触媒 A	5	同左		TEPA	20	整色剤A	2
実施例7	DMT	TRMG	TBT	30	同左		—	—	整色剤A	2
実施例8	DMN	TRMG	TBT	30	同左		—	—	整色剤A	2
実施例9	DMT	TEMG	TBT	40	同左		—	—	整色剤A	2
実施例10	DMN	TEMG	TBT	40	同左		—	—	整色剤A	2
比較例1	DMT	EG	チタン触媒 A	5	同左		—	—	—	—
比較例2	DMT	EG	チタン触媒 A	5	同左		TEPA	20	整色剤C	2
比較例3	DMT	EG	チタン触媒 A	5	同左		TEPA	20	整色剤D	2
比較例4	DMT	EG	チタン触媒 A	5	同左		TEPA	20	整色剤A	12
比較例5	DMT	EG	MNA	25	SBO	30	TMP	28	—	—

DMT: テレフタル酸ジメチル DMN: 2, 6-ナフタレンジカルボン酸ジメチル EG: エチレングリコール  
TRMG: トリメチレングリコール TEMG: テトラメチレングリコール TBT: テトラ-*n*-ブトキシチタン  
MNA: 酢酸マンガン四水和物 ALAA: アルミニウムアセチルアセトナート LIA: 酢酸リチウム  
SBO: 三酸化ニアンチモン TEPA: トリエチルホスホアセトナート TMP: リン酸トリメチル

【表 3】

水準	固有粘度	DEG (wt%)	カラー			含有元素(mmol%)					比重5.0以上の 金属成分定性分析	P/Ti 比率*
			L	a	b	Ti*	P <sup>\$</sup>	Al	Sb	Mn		
実施例1	0.63	1.3	80.0	-6.7	1.9	5	15	0	0	0	検出されず	3.0
実施例2	0.63	1.3	79.5	-6.8	2.1	5	14	0	0	0	検出されず	2.8
実施例3	0.63	1.3	73.0	-6.6	2.1	5	0	0	0	0	検出されず	0
実施例4	0.63	1.3	80.5	-7.0	1.0	7	14	0	0	0	検出されず	2.0
実施例5	0.63	1.3	79.0	-6.4	2.0	0	0	15	0	0	検出されず	-
実施例6	0.60	1.0	73.0	-5.5	2.7	5	16	0	0	0	検出されず	3.2
実施例7	0.70	-	81.2	-7.1	3.0	29	0	0	0	0	検出されず	0
実施例8	0.65	-	75.0	-6.6	2.6	29	0	0	0	0	検出されず	0
実施例9	0.70	-	80.1	-7.2	-1.0	40	0	0	0	0	検出されず	0
実施例10	0.65	-	76.2	-6.6	0.2	39	0	0	0	0	検出されず	0
比較例1	0.63	1.3	81.5	-6.7	11.5	5	0	0	0	0	検出されず	0
比較例2	0.63	1.3	80.1	4.0	2.1	5	14	0	0	0	検出されず	2.8
比較例3	0.63	1.3	80.7	-11.3	3.5	5	14	0	0	0	検出されず	2.8
比較例4	0.63	1.3	63.5	-3.5	-8.6	5	15	0	0	0	検出されず	3.0
比較例5	0.63	0.7	73.5	-6.5	2.0	0	25	0	330 <sup>&amp;</sup>	71 <sup>&amp;</sup>	Mn, Sb	-

DEG: ジエチレングリコール、カラーはポリエステル組成物のチップを140℃、2時間熱処理した後の値である。

\* ) Ti: ポリエステル組成物中に含有されるポリエステルに可溶なチタン金属元素濃度

\$) P: ポリエステル組成物中に含有されるリン元素の濃度、      &) Sb、Mnの含有元素の単位は重量ppm

#) P/Ti比率: ポリマー中のチタン元素量に対するリン元素量のモル比率

【0079】

【表 4】

評価項目	製糸評価					フィルム	ボトルプリフォーム
	口金異物堆積高さ μm	カラー			ヘーズ	ヘーズ	
		L	a	b			
実施例1	3	95.2	-0.8	2.0	0.4	1.2	
実施例2	4	95.3	-0.7	2.1	0.5	1.2	
実施例3	3	92.0	-0.8	2.2	0.5	1.5	
実施例4	3	95.5	-0.8	1.2	0.4	1.3	
実施例5	5	94.8	-0.7	2.1	0.5	1.5	
実施例6	3	91.8	-0.6	2.6	—	—	
実施例7	6	93.3	-1.1	2.8	—	—	
実施例8	3	92.1	-1.0	2.5	—	—	
実施例9	4	93.2	-0.9	-1.1	—	—	
実施例10	3	92.1	-0.8	0.1	—	—	
比較例1	3	95.5	-0.7	10.4	0.3	1.3	
比較例2	4	94.8	2.8	2.2	0.3	1.2	
比較例3	3	95.1	-6.5	3.6	0.4	1.4	
比較例4	3	86.4	-0.2	-7.6	0.6	2.1	
比較例5	55	92.1	-0.8	2.1	2.1	7.2	



## 【書類名】 要約書

## 【要約】

【課題】 本発明の目的は、色相に優れ、長時間連続的に紡糸や製膜しても、口金やダイへの付着物の発生量が非常に少なく、成形性に優れているという優れた性能を有する、色相の改善されたポリエステル組成物、その製造方法およびそれから得られる成形品を提供することにある。

【解決手段】 比重 5.0 以上の金属元素の含有量が金属元素として 0～10 重量 ppm 以下である芳香族ポリエステルを主たる構成成分とするポリエステル組成物であって、可視光吸収スペクトルの最大吸収波長が 540～600 nm の範囲にあり、且つ、濃度 20 mg/L、光路長 1 cm でのクロロホルム溶液において、最大吸収波長での吸光度に対する下記に示す各波長での吸光度の割合が式 (1)～(4) のすべてを満たす整色剤を 0.1～10 重量 ppm 含有し、140℃、2 時間熱処理後の  $L^*a^*b^*$  表色系におけるカラー  $a^*$  値が  $-8 \sim 0$ 、カラー  $b^*$  値が  $-2 \sim 10$  の範囲にあるポリエステル組成物、及びこれを熔融成形して得られる成形品によって達成される。

## 【数 1】

$$0.00 \leq A_{400} / A_{\max} \leq 0.20 \quad (1)$$

$$0.10 \leq A_{500} / A_{\max} \leq 0.70 \quad (2)$$

$$0.55 \leq A_{600} / A_{\max} \leq 1.00 \quad (3)$$

$$0.00 \leq A_{700} / A_{\max} \leq 0.05 \quad (4)$$

[上記式中、 $A_{400}$ 、 $A_{500}$ 、 $A_{600}$ 、 $A_{700}$ 、はそれぞれ 400 nm、500 nm、600 nm、700 nm での可視光吸収スペクトルにおける吸光度、 $A_{\max}$  は最大吸収波長での可視光吸収スペクトルにおける吸光度を表す。]

【選択図】 なし

特願 2003-271284

出願人履歴情報

識別番号 [302011711]

1. 変更年月日	2002年 2月25日
[変更理由]	新規登録
住所	大阪府大阪市中央区南本町一丁目6番7号
氏名	帝人ファイバー株式会社